



TITLE:

# Study of X-ray Absorption Spectroscopy of Heavy Elements and Transient Chemical Species( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Asakura, Hiroyuki

---

CITATION:

Asakura, Hiroyuki. Study of X-ray Absorption Spectroscopy of Heavy Elements and Transient Chemical Species. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12929>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016/02/28に公開; 許諾条件により本文は2018-12-31に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	朝 倉 博 行
論文題目	Study of X-ray Absorption Spectroscopy of Heavy Elements and Transient Chemical Species（重元素と短寿命な反応中間体の XAFS 分光）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、X 線吸収分光法の応用として、重元素、特にランタノイド元素の X 線吸収端近傍構造とランタノイド元素の局所構造の関係を明らかにし、これに基づく新規な分析手法の提案を行うと共に、金属ナノ粒子の生成過程および金属錯体触媒反応における短寿命な反応中間体の構造解析を試みた結果をまとめたものであって、7 章からなっている。</p> <p>緒論においては本研究の背景並びにその意義について述べている。</p> <p>第 1 章では、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、レニウムのいずれかを含み、これらの注目する元素の局所構造が異なる様々な複合酸化物の X 線吸収端近傍構造(X-ray absorption near edge structure; XANES)について検討している。各元素の K 端あるいは <math>L_1</math> 端および <math>L_3</math> 端 XANES にみられる特徴的なピークを定量的に分析した結果、これらが局所構造の変化と相関していることを示している。さらに、モデル構造に対する密度汎関数理論に基づく理論計算から、XANES の変化が、局所的な対称性の変化による非占有軌道の仮想的な混成に由来することを明らかにした。また、XANES に見られるピークの特徴量とニオブなどの注目原子および隣接酸素原子の結合角が一定の相関を示すことを見いだしている。</p> <p>第 2 章では、ニオブ等の XANES の特徴的なピーク形状がその局所構造について定量的な情報を与えることを踏まえ、同様にランタンを含みかつランタンの局所構造が異なる様々な複合酸化物の <math>L_1</math> 端および <math>L_3</math> 端 XANES と局所構造の関係について検討している。その結果、ニオブ等に比べて複合酸化物間の変化が少なかったものの、XANES に見られるピークの特徴量が局所構造の変化と相関していることを見いだしている。さらに、多重散乱理論および密度汎関数理論を用いた理論計算により、ランタンの <math>L_1</math> 端 XANES に見られるピークの起源について明らかにしている。また、ニオブ等の複合酸化物が隣接原子数として 4 つから 6 つをとるのに対して、ランタンはそのイオン半径の大きさから 7 個から 12 個をとるため、第 1 章とは異なるアプローチで <math>L_1</math> 端 XANES に見られるピークの面積と相関する結合角に基づくパラメータを提案し、局所構造に関する定量的な議論を可能にしている。また、局所構造がわずかに異なる多数のランタン水和モデル錯体に対して、理論計算を用いて <math>L_1</math> 端 XANES のシミュレーションを行い、局所構造の変化と <math>L_1</math> 端 XANES の特徴量の相関が特定のランタン複合酸化物固有ではなく、一般的にみられる現象であることを示している。</p> <p>第 3 章では、前周期ランタノイド元素のうちプラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウムのいずれかを含み、これらの元素の局所構造が異なる様々な複合酸化物の <math>L_1</math> 端および <math>L_3</math> 端 XANES と局所構造の関係について検討している。その結果、第 3 章で示された結果と同様に、XANES に見られるピークの特徴量が局所構造の変化と相関していることを見いだしている。さらに、ビスマス-ホウ素酸化物系ガラスにドーブされたサマリウムの <math>L_3</math> 端 XANES 測定について、ビスマスの増加に伴い、</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	朝 倉 博 行
<p><math>L_3</math> 端 XANES の特徴量が変化し、サマリウム平均的な隣接酸素原子数が減少していることを示唆する結果を得た。このことは、XANES の定量的な解析が実試料の構造解析に適用可能であることを示している。</p> <p>第 4 章では、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムのいずれかを含む複合酸化物の <math>L_1</math> 端および <math>L_3</math> 端 XANES と局所構造の関係について検討している。その結果、第 3, 4 章で示された結果と同様に、XANES に見られるピークの特徴量が局所構造の変化と相関していることを見いだしている。さらに、4 つから 9 つの水分子がホルミウムに配位した仮想的なホルミウム水和モデル錯体に対して多重散乱理論を用いた理論計算を行い、XANES 測定が配位環境の変化に伴う空の d 軌道の分裂状態の変化を直接観測していると解釈できることを示している。</p> <p>第 5 章では、高い時間分解能を有する波長分散型 X 線吸収分光を用いて、金属ナノ粒子合成法の 1 つであるポリオール還元法を用いたロジウム金属ナノ粒子形成過程のその場観察を行っている。スペクトル解析の結果、一般的な保護剤であるポリビニルピロリドン存在下で、前駆体の塩化ロジウムから主に 3 つの枝構造を持つ一定の大きさ（約 10 nm）の金属ナノ粒子が連続的に生成することを見いだしている。</p> <p>第 6 章では、第 5 章に引き続き、四級アンモニウムブロミド存在下でのロジウムナノ粒子形成過程のその場観察を行っている。透過型電子顕微鏡によるナノ粒子の観察や反応中溶液に含まれるロジウム種の質量分析と組み合わせることにより、塩化物イオンと臭化物イオンの配位子交換、ロジウムブロミドクラスターの生成を経て、立方体状のロジウム金属ナノ粒子が生成することを明らかにし、液相系反応過程の観察に対する X 線吸収分光の有用性を示した。</p> <p>第 7 章では、時分割 X 線吸収分光を用い、ニッケル錯体触媒によるブロモベンゼンのホモカップリング反応のその場観察を行っている。一連のスペクトルに対して、因子分析および反応速度式に基づく解析を行った結果、ニッケル錯体にブロモベンゼンが酸化的付加した反応中間体に対して溶媒分子が配位していることが示唆された。本反応中間体は限られた条件で単離、単結晶構造解析できることが知られているが、X 線吸収分光によるその場観察を行ったことで、反応系中での溶媒分子の相互作用を実験的に捉えることに成功したものと理解できる。</p> <p>最終章は結論であり、本論文の 1 章から 7 章までで得られた成果を総括するとともに、XAFS が、触媒化学を始めとする材料科学、材料工学における分析手段として、非常に有効な手段であり、その重要性について述べている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、X 線吸収分光法の応用として、重元素、特にランタノイド元素の XANES と局所構造の関係を明らかにすると共に、金属ナノ粒子の生成過程および金属錯体触媒反応における短寿命な反応中間体の構造解析結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

## 1. 重元素の XANES

第 5, 6, 7 族の重元素および様々なランタノイド元素の K 端あるいは  $L_1$  端および  $L_3$  端 XANES スペクトルに見られる特徴がその局所構造の変化と相関していることを見いだした。また、結合角を基に XANES の特徴量と相関する局所的な歪みの程度を示す経験的なパラメータを考案し、構造モデルの定量的な評価方法を提案した。

## 2. ロジウムナノ粒子の生成機構

金属ナノ粒子合成法の 1 つであるポリオール還元法において、一般的な保護剤であるポリビニルピロリドンおよび構造規定剤である四級アンモニウムブロミドの存在および非存在下におけるロジウムナノ粒子の生成過程を時分割 DXAFS 分光法によりその場観察した。透過型電子顕微鏡および質量分析の結果と速度論解析を踏まえ、四級アンモニウムブロミド非存在下では、一定の大きさのマルチポッド型ロジウムナノ粒子が連続的に生成しているのに対して、四級アンモニウムブロミド存在下ではロジウムブロミドクラスターの生成を経て、一定の大きさのキューブ型ロジウムナノ粒子が徐々に生成していくという粒子生成機構を提案した。

## 3. ニッケル錯体触媒の反応機構

ニッケル錯体触媒によるブロモベンゼンのホモカップリング反応について時分割 QXAFS 分光法を用いてその場観察した。統計的手法および速度論解析により、反応中間体に対して溶媒分子が強く相互作用していることを見いだし、XAFS 分光によるその場観察の有用性を示した。

本論文は、機能性材料の構造解析において有用であると期待される重元素、特にランタノイド元素の X 線吸収分光における新たな分析手法、液相反応系に対する X 線吸収分光と反応速度論および統計的手法の応用を提案するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。